

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-116557

⑤ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成4年(1992)4月17日
G 03 F 7/027 5 1 4 9019-2H
7/038 5 0 4 7124-2H
5 0 5 7124-2H
H 01 L 21/027
// G 02 F 1/1337 5 2 0 8806-2K
7352-4M H 01 L 21/30 3 0 1 R
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 感光性樹脂組成物のパターン形成方法

⑯ 特 願 平2-235783

⑰ 出 願 平2(1990)9月7日

⑱ 発 明 者 指 田 暢 幸 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内
⑲ 発 明 者 平 野 孝 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内
⑳ 発 明 者 山 本 光 弘 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内
㉑ 出 願 人 住友ベークライト株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

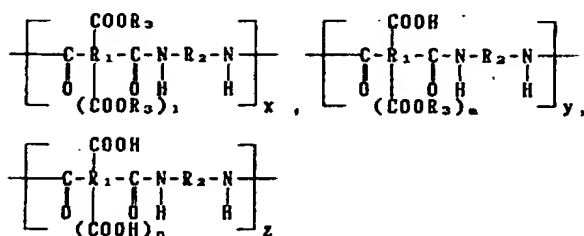
明 細 書

1. 発明の名称

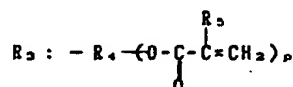
感光性樹脂組成物のパターン形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記式〔1〕で示されるポリアミド酸エステル



(式中、R₁: 3又は4価の有機基、R₂: 2価の有機基、



R₄: 3~6価の有機基、R₅: H 又は CH₃基

それぞれのR₁, R₂, R₃, R₄, R₅はそれぞれが独立で

あって、同じであっても違っていてもよい。

l, m, n: 0 又は 1、 p: 2~5の整数、

1 < x, y < 100、0 < z < 80かつ x + y + z = 100

x, y, z: 各構造単位の百分率)

を主成分とする皮膜にマスクを介し光を照射し、これをアルカリ水溶液にて現像してレリーフパターンを形成するパターン形成方法。

3. 発明の詳細な説明

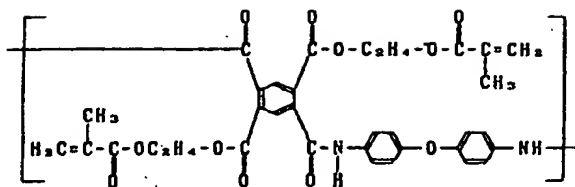
〔産業上の利用分野〕

本発明は、高感度で、かつ公害問題が生じ難い、アルカリ水溶液にて現像できる感光性樹脂組成物のパターン形成方法に関するものである。

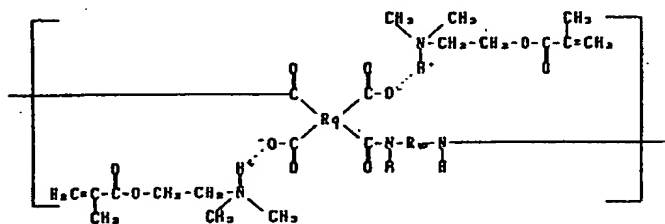
〔従来の技術〕

従来、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜などには、耐熱性が優れ、また卓越した電気絶縁性、機械強度などを有するポリイミドが用いられているが、ポリイミドパターンを作成する複雑な工程を簡略化する為にポリイミド自身に感光性を付与する技術が最近注目を集めている。

例えば、下式



で示されるような構造のエステル基で感光性を付与したポリイミド前駆体組成物（例えば特公昭55-41422号公報）、あるいは下式



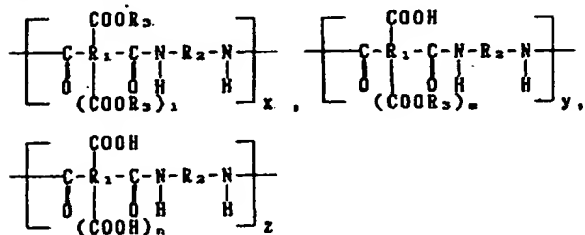
(R_1 : , R_2 :)

で示されるような構造のポリアミッド酸に化学線により2量化、または重合可能な炭素-炭素二重

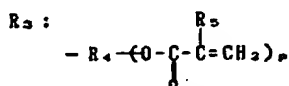
カリ水溶液による現像を可能にするパターン形成方法を提供するにある。

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記式(1)で示されるポリアミッド酸エステル



(式中、 R_1 : 3又は4価の有機基、 R_2 : 2価の有機基、



それぞれの R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 はそれぞれが独立であって、同じであっても違っていてもよい。

l, m, n : 0又は1、 p : 2~5の整数、

$1 < x, y < 100$, $0 < z < 90$ かつ $x + y + z = 100$

結合およびアミノ基または、その四級化塩を含む化合物を添加した組成物(例えば特開昭54-145794号公報)などが知られている。

これらは、いずれも適当な有機溶剤に溶解し、ワニス状態で塗布、乾燥した後、フォトマスクを介して紫外線照射し、有機溶剤にて現像、リンス処理して所望のパターンを得、さらに加熱処理することによりポリイミド被膜としている。

しかし、かかる従来の感光化技術において、アルカリ水溶液で現像しようとした場合、エステル基に感光基を導入した方法では全く現像することができない。またイオン結合的に感光基を導入した方法では、露光部と未露光部に溶解性の差がでず、全て溶出してしまい、アルカリ水溶液での現像は不可能であった。

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的とするところは、ポリアミッド酸中の一部のカルボキシル基へ多官能のアクリル(メタクリル)基を導入した樹脂組成物を用いることにより、高感度でかつ公害問題を生じ難い、アル

x, y, z : 各構造単位の百分率)

を主成分とする皮膜にマスクを介し光を照射し、これをアルカリ水溶液にて現像してレリーフパターンを形成するパターン形成方法である。

【作用】

本発明において用いる一般式(1)で示されるポリアミッド酸エステルは、高い感度を有しながら、残存するカルボキシル成分により、現像時の基板に対する密着性を向上させ、かつ硬化後のフィルム強度に優れる性能を有する。さらに、アルカリ水溶液に溶解可能となり、アルカリ水溶液による現像を可能とするものである。また、一般式(1)中、 R_1 は3又は4価の有機基を有する化合物からなるもので、通常芳香族テトラカルボン酸又はその誘導体及び芳香族トリカルボン酸又はその誘導体が主に使用される。例えば、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸二無水物、ベンゼン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,

3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,6,7-テトラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、2,6-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,7-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-テトラクロロナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3'',4,4''-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'',3,3''-p-

10-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物などがあげられるが、これらに限定されるものではない。また、使用にあたっては、1種類でも2種類以上の混合物でもかまわない。

本発明において用いるR₂は、2価の有機基で、通常芳香族ジアミン及び／又はその誘導体を使用される。例えばm-フェニレン-ジアミン、1-イソプロピル-2,4-フェニレン-ジアミン、p-フェニレン-ジアミン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノ-ジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルエタン、3,3'-ジアミノ-ジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルメタン、3,3'-ジアミノ-ジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノ-ジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノ-ジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノ-ジフェニルスルホン、

テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4''-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)-プロパン二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-プロパン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1,1'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ペリレン-2,3,8,9-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-4,5,10,11-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-5,6,11,12-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,2,7,8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,2,6,7-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,2,9,

4,4'-ジアミノ-ジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノ-ジフェニルエーテル、ベンジジン、3,3'-ジアミノ-ビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノ-ビフェニル、3,3'-ジメトキシ-ベンジジン、4,4''-ジアミノ-p-テルフェニル、3,3''-ジアミノ-p-テルフェニル、ビス(p-アミノ-シクロヘキシル)メタン、ビス(p-β-アミノ-t-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-β-メチル-δ-アミノベンチル)ベンゼン、p-ビス(2-メチル-4-アミノ-ベンチル)ベンゼン、p-ビス(1,1-ジメチル-5-アミノ-ベンチル)ベンゼン、1,5-ジアミノ-ナフタレン、2,6-ジアミノ-ナフタレン、2,4-ビス(β-アミノ-t-ブチル)トルエン、2,4-ジアミノ-トルエン、m-キシレン-2,5-ジアミン、p-キシレン-2,5-ジアミン、m-キシリレン-ジアミン、p-キシリレン-ジアミン、2,6-ジアミノ-ピリジン、2,5-ジアミノ-ピリジン、2,5-ジアミノ-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ジアミノ-シクロヘキサン、ピペラジン、メチレン-ジアミン、エチレン-ジアミン、プロピレン-ジアミン、2,2-ジメチル-プロピレン-ジアミン、テト

ラメチレン-ジアミン、ペンタメチレン-ジアミン、ヘキサメチレン-ジアミン、2,5-ジメチル-ヘキサメチレン-ジアミン、3-メトキシ-ヘキサメチレン-ジアミン、ヘプタメチレン-ジアミン、2,5-ジメチル-ヘプタメチレン-ジアミン、3-メチル-ヘプタメチレン-ジアミン、4,4-ジメチル-ヘプタメチレン-ジアミン、オクタメチレン-ジアミン、ノナメチレン-ジアミン、5-メチル-ノナメチレン-ジアミン、2,5-ジメチル-ノナメチレン-ジアミン、デカメチレン-ジアミン、1,10-ジアミノ-1,10-ジメチル-デカン、2,11-ジアミノ-ドデカン、1,12-ジアミノ-オクタデカン、2,12-ジアミノ-オクタデカン、2,17-ジアミノ-アイコサン、ジアミノシロキサン、2,6-ジアミノ-4-カルボキシリッックベンゼン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジカルボキシリッックベンジジンなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。また使用にあたっては、1種類でも2種類以上の混合物でもかまわない。

本発明に使用する一般式(1)中、 R_0 は、アクリル(メタクリル)基を2~5基有する多官能な感

リスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロバンジメタクリレート及びこれらの誘導体があげられるが、これらに限定されない。これらの使用にあたっては1種類でも2種類以上の混合物でもかまわない。

本発明に使用する一般式(1)で示されるポリアミド酸エステルは、カルボキシル基に感光基が導入された構造単位の割合が x 、一部に感光基が導入された構造単位の割合が y 、カルボキシル基が感光基で置換されていない構造単位の割合が z であり、3種の構造単位が混在しているものである。それぞれ、 $1 < x, y < 100$ 、 $0 < z < 80$ かつ $x + y + z = 100$ を満たすもので、 x 、 y 、 z は各構造単位の百分率を示すものである。 x 及び y が1以下、又は z が80以上であると感光基量が少なく感度が低く実用性が少ない。 x が100の場合、カルボキシル基が無く、現像時に基板から剥がれやすくなり、実用性が低く好ましくない。

本発明におけるポリアミド酸エステル(1)は、通常以下のようにして合成される。まず、アルコ

光性基である。アクリル(メタクリル)基が1基では架橋密度が低く低感度のものしか得られず好ましくない。また6基以上のアクリル(メタクリル)基は工業上製造が困難であるばかりでなく、分子量が大きくなるため相溶性が低下し好ましくない。 R_0 を導入するための化合物としては、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールアクリレートジメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールジメタクリレート、グリセロールアクリレートメタクリレート、トリメチロールプロバンジアクリレート、1,3-ジアクリロイルエチル-5-ヒドロキシエチルイソシアヌレート、1,3-ジメタクリレート-5-ヒドロキシエチルイソシアヌレート、エチレングリコール変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピレングリコール変性ペンタエ

ール基を有する多官能感光基 R_0 を溶媒に溶解させ、これに過剰の酸無水物又はその誘導体を反応させる。この後、残存するカルボキシル基、酸無水物基に、ジアミンを反応させることにより合成することができる。即ち、 R_0 成分、酸無水物成分、ジアミン成分の反応モル比を制御することにより、カルボキシル基の感光基置換率を容易に制御することが可能である。

上記のポリアミド酸エステル(1)以外にも感光特性やその他の特性を向上させるために、各種光開始剤、増感剤、感光助剤、アクリル(メタクリル)モノマー、アクリル(メタクリル)オリゴマー、禁止剤、着色剤、光散乱防止剤、分散剤、充填剤、接着助剤、皮膜平滑剤、溶剤等を添加しても構わない。

本発明による感光性樹脂組成物の皮膜作成方法は、まず、該組成物を適当な支持体、例えばシリコンウェハーやセラミック、アルミ基板などに塗布する。塗布方法は、スピンナーを用いた回転塗布、スプレーコーターを用いた噴霧塗布、浸漬、

印刷、ロールコーティングなどで行なう。次に、60～80℃の低温でブリークして塗膜を乾燥することによって得られる。次に、この皮膜に対し、所望のパターン形状に化学線照射する。化学線としては、X線、電子線、紫外線、可視光線などが使用できるが、200～500nmの波長のものが好ましい。さらにこの化学線を照射した皮膜に対し、アルカリ水溶液で現像することによりレリーフパターンを得る。

アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩等アルカリ

ステル化した後、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 170.2g (0.85モル)をジシクロヘキシルカルボジイミドを縮合剤として、ポリアミド酸エステル共重合物を得た。ジシクロヘキシルウレアを濾別後、エタノールに再沈し、固形物を濾過し、減圧乾燥した。次に、このポリアミド酸エステル 100重量部に、ミヒラーケトン(λ_{max} 365nm) 5重量部及びメチルエーテルハイドロキノン 0.1重量部をN,N-ジメチルアクリルアミド 300重量部に溶解させ、感光性樹脂組成物を得た。

得られた溶液をアルミ板上にスピンナーで塗布し、乾燥機により60℃で1時間乾燥した。

このフィルムにコダック社製フォトグラフィックステップタブレットNo2, 21ステップ(本グレースケールでは、段数が増加するごとに透過光量が前段の1/√2に減少するので現像後の残存段階が大きいものほど感度が良い)を重ね、500mJ/cm²の紫外線を照射し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド1%水溶液にて、1分間デベロップ現し、さらに純水でリンスをしたところ、

類の水溶液、及びこれにメタノール、エタノールのようなアルコール等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液を好適に使用することができる。

現像方法としては、例えばスプレー、バドル、浸漬、超音波などの方式が可能である。

次に、現像によって形成したレリーフパターンをリンスする。リンス液としては、例えば蒸留水を使用する。次に加熱処理を行ない、耐熱性に富む最終パターンを得る。

本発明による感光性樹脂組成物は、半導体用途のみならず、多層回路の層間絶縁膜やフレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜や液晶配向膜などとしても有用である。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。

(実施例1)

ピロメリット酸二無水物 65.5g (0.30モル)と3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 225.5g (0.70モル)とを、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン 228g (1.00モル)でエ

14段までパターンが残存し、高感度であることが判った。また別途解像度評価用マスク(凸版印刷調製)を用いて200mJ/cm²照射し、同様に現像を行った結果、4μmまで解像し、鮮明なレリーフパターンが得られることが判った。

(実施例2)

実施例1中、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパンをペンタエリスリトールトリアクリレートに替えて樹脂組成物を得、実施例1と同様の評価を行った。その結果、ステップタブレット段数は16段と高感度にアルカリ水溶液現像することができた。さらに解像度は4μmと鮮明なレリーフパターンが得られた。

(実施例3)

実施例1中、N,N-ジメチルアクリルアミドをN-メチル-2-ピロリドンに替えて樹脂組成物を得、実施例1と同様の評価を行った。ステップタブレット段数は11段と高感度で、また解像度も5μmと鮮明なレリーフパターンがアルカリ水溶液現像にて得られた。

(比較例1)

実施例1中、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパンの反応量を547.2g(2.4モル)として反応させ、その後同様の操作を行い、樹脂組成物を得、さらに同一の評価を行った。しかし10分後でも現像できず、実用性のないことが判った。

(比較例2)

実施例1中、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパンを2-ヒドロキシエチルメタクリレートに替え、反応させ、樹脂組成物を得、さらに同様の評価を行った。感度は8段と低く、また解像度を評価しようとしたがレリーフパターンが崩れ正確な評価ができず、実用性のないことが判った。

【発明の効果】

従来、ポリアミド酸のカルボキシル基にエステル状に感光性基を導入する技術が知られていたが、かかる従来技術ではアルカリ現像することが不可能であった。しかし本発明では、ポリアミド酸の一部に多官能の感光基を導入することにより感度を低下させることなく、公害問題の生じ難いアル

カリ水溶液に良く溶解させることが可能となった。このためアルカリ水溶液で現像することにより、高感度で、かつ高解像度のレリーフパターンを安全にかつ容易に得られる方法を見出すことができた。

特許出願人 住友ベークライト株式会社